

# AUSLEGESCHRIFT

## 1 279 208

Deutsche Kl.: 21 g - 13/08

Nummer: 1 279 208

Aktenzeichen: P 12 79 208.4-33 (E 17366)

Anmeldetag: 24. März 1959

Auslegetag: 3. Oktober 1968

### 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen einer fest haftenden, schwer schmelzbaren Überzugsschicht mit einem niedrigen Sekundäremissionskoeffizienten auf eine aus Kupfer, Silber, Gold, Nickel, Eisen oder einer Nickel-Eisen-Legierung bestehende Elektrode einer elektrischen Entladungsanordnung.

Es ist bekannt, daß die Karbide und Oxyde der schwer schmelzbaren Metalle Wolfram, Tantal, Niob, Titan, Zirkon und Hafnium einen sehr niedrigen Sekundäremissionskoeffizienten besitzen und daß sie aus diesem Grunde als Überzüge auf verschiedenen Materialien angewendet worden sind, die zur Herstellung von Elektroden für elektrische Entladungsröhren vorgesehen waren.

Zur Herstellung solcher Überzüge wurde das schwer schmelzbare Metall in Pulverform mit einem geeigneten organischen Binder gemischt und so auf die zu überziehende Oberfläche, beispielsweise durch Aufstreichen oder Aufsprühen, aufgebracht, wobei anschließend der Binder durch Erhitzung entfernt wurde.

Bei Metallen, die einen hinreichend hohen Schmelzpunkt haben, ist es möglich, eine intensive Erhitzung bei 1600° C oder höher anzuwenden. Bei diesen Temperaturen werden die Karbid- oder Oxydteilchen, deren Schmelzpunkt oberhalb von 2000° C liegt, aneinander und an das Metall angesintert. Ein solches Sinterungsverfahren kann jedoch dann nicht angewendet werden, wenn man mit Metallen arbeitet, welche einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzen, als er der Temperatur entspricht, bei der der Sinterungsprozeß erfolgt. Solche Metalle sind beispielsweise Aluminium, Kupfer, Silber, Gold, Nickel, Eisen oder Eisen-Nickel-Legierungen.

Darüber hinaus ist es auch dann, wenn man Überzüge auf solche Metalle aufbringt, welche den Sinterungstemperaturen widerstehen können, wünschenswert, Temperaturen unterhalb von 1500° C anzuwenden, weil Öfen für Temperaturen oberhalb von 1500° C außerordentlich teuer sind. Wenngleich es möglich war, Kupfer und die anderen erwähnten Metalle mit Überzügen aus schwer schmelzbaren Materialien zu versehen, so waren diese Überzüge jedoch nicht fest genug mit dem Metall verbunden, und die lediglich etwas anhaftenden Partikelchen, die diese Überzüge bildeten, konnten durch thermische, mechanische oder elektrische Kräfte verhältnismäßig leicht gelöst werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren anzugeben, durch welches eine fest haftende, schwer schmelzbare Überzugs-

Verfahren zum Aufbringen einer fest haftenden Überzugsschicht auf eine Elektrode einer elektrischen Entladungsröhre

Anmelder:

Electric & Musical Industries Limited,  
Hayes, Middlesex (Großbritannien)

Vertreter:

Dr.-Ing. B. Johannesson, Patentanwalt,  
3000 Hannover-Linden, Göttinger Chaussee 76

Als Erfinder benannt:

Karl Heinz Robert Christian Kreuchen,  
Hounslow, Middlesex;  
Philip Cecil Barrett,  
Hayes, Middlesex (Großbritannien)

Beanspruchte Priorität:

Großbritannien vom 25. März 1958,  
vom 16. März 1959 (9472)

### 2

schicht mit einem niedrigen Sekundäremissionskoeffizienten auf die Elektrode einer elektrischen Entladungsröhre aufgebracht werden kann.

Gemäß der Erfindung wird eines der aktiven Metalle Titan, Zirkon oder Hafnium oder ein Hydrid dieser Metalle und ferner ein sich in Pulverform befindendes, einen niedrigen Sekundäremissionskoeffizienten besitzendes schwer schmelzbares Material in Form des Oxyds und/oder des Karbids eines oder mehrerer der Metalle Wolfram, Tantal, Niob, Titan, Zirkon oder Hafnium auf die Elektrode aufgebracht; dann wird die Elektrode auf eine Temperatur unterhalb ihrer Schmelztemperatur für eine solche Zeitdauer erhitzt, daß das aktive Metall mit dem Metall der Elektrode eine Legierung bildet, derart, daß diese Legierung die schwer schmelzbaren Partikelchen benetzt und um diese Partikelchen fließt; schließlich wird die überzogene Elektrode einer Behandlung unterworfen, welche die äußeren Oberflächen der schwer schmelzbaren Partikelchen freilegt.

Aus der deutschen Patentschrift 856 920 ist es bereits bekannt, einen Getterüberzug auf eine Elek-

trode mit sehr hohem Schmelzpunkt aufzubringen. Es handelt sich dabei um Elektroden aus Molybdän, Tantal oder Wolfram. Hierzu wird ein zweifacher Sinterprozeß durchgeführt, deren einer bei einer Temperatur von etwa 1100° C und deren zweiter bei einer noch höheren Temperatur erfolgt. Solche Prozesse sind jedoch bei den hier in Frage kommenden Metallen für die zu überziehenden Elektroden völlig ungeeignet.

Der aktive Metallgehalt des Überzuges kann bei Durchführung der Erfindung zwischen 5 und 50% liegen, und die Temperatur, auf welche der Überzug erhitzt wird, um das Lot zu bilden, kann beispielsweise im Fall einer Kupferelektrode zu 980° C gewählt werden, der der Überzug für eine Zeitdauer von etwa 10 Minuten ausgesetzt wird.

Zur Erläuterung der Erfindung werden im folgenden an Hand der Zeichnungen einige Ausführungsbeispiele erläutert, und zwar an dem Beispiel einer Elektrode für ein Klystron.

Fig. 1 zeigt einen Längsschnitt durch ein Klystron, welches Elektroden besitzt, die gemäß der Erfindung mit einem Überzug versehen sind;

Fig. 2 stellt eine mit einem Überzug versehene Elektrode in vergrößerter Darstellung dar; in

Fig. 3 ist eine Methode der Aufbringung der Überzugsschicht während der Herstellung der Elektrode wiedergegeben;

Fig. 4 und 5 zeigen andere Ausführungsformen dieses Verfahrens;

Fig. 6 zeigt schließlich den Überzug, welcher in den Fig. 3, 4 und 5 bereits dargestellt ist, nach Beendigung des Fertigungsprozesses.

Das in Fig. 1 dargestellte Klystron enthält ein Strahlerzeugungssystem, bestehend aus der die Elektronen emittierenden Kathode 1, einem Heizer 2 und einer Schirmelektrode 3. Dieses Strahlerzeugungssystem dient dazu, einen Elektronenstrahl zu erzeugen, welcher drei Resonanzhöhlräume 4 bis zu einer Kollektorelektrode 5 durchlaufen soll. Mit den Hohlräumen 4 sind Driftröhren 6, 7, 8 und 9 verbunden, welche beispielsweise durch Hartlötung mit den Wänden der Hohlräume verbunden sind, so daß die Stirnflächen dieser Röhren innerhalb der Hohlräume 4 benachbart zueinander liegen und so Wechselwirkungsspalte 10 in diesen Hohlräumen bilden. Aus Gründen der guten elektrischen und Wärmeleitung bestehen die Teile 4, 5, 6, 7, 8 und 9 in der Regel aus Kupfer. Die weiteren Einzelheiten und die Wirkungsweise solcher Anordnungen sind hinreichend bekannt, so daß in diesem Zusammenhang eine nähere Beschreibung sich erübrigt. Es soll lediglich darauf hingewiesen werden, daß bei solchen bekannten Anordnungen zu beobachten ist, daß Elektronen auf ihrem Weg zur Kollektorelektrode 5 die Enden der Driftröhren in der Nähe der Spalte 10 treffen und dort Sekundärelektronen auslösen, welche in den Spalten 10 mehrfach reflektiert werden und dadurch eine unerwünschte Dämpfung der Hohlräume 4 hervorrufen. Die Entstehung solcher Sekundärelektronen ist als der »Multipactor«-Effekt bekannt.

Wie sich aus der zeichnerischen Darstellung ergibt, sind die benachbarten Enden der Röhren 6, 7, 8 und 9 etwas konisch ausgebildet, und die äußeren und inneren Oberflächen dieser konischen Endteile sind mit einem fest haftenden Überzug 11 der schwer schmelzbaren Materialien versehen. Eine dieser Röhren 7

mit dem entsprechenden Überzug ist in vergrößerter Darstellung in Fig. 2 gezeichnet.

In den Fig. 3, 4 und 5 ist ein Teil der Röhren 7 dargestellt, welche einen Schmelzpunkt oberhalb 600° C besitzen. Diese Röhren bestehen beispielsweise aus Aluminium, Kupfer, Silber, Gold, Nickel, Eisen oder einer Eisen-Nickel-Legierung. Die Röhre 7 ist mit einem Überzug eines schwer schmelzbaren Materials versehen, der aus einer oder mehreren Karbiden oder Oxyden oder aus einer Mischung solcher Karbide und Oxyde der schwer schmelzbaren Metalle Wolfram, Tantal, Niob, Titan, Zirkon oder Hafnium besteht. Er kann beispielsweise aus dem Karbid oder dem Oxyd eines der genannten Metalle, einer Mischung eines Karbids und Oxyds eines der genannten Metalle, einer Mischung der Karbide oder Oxyde zweier oder mehr der genannten Metalle oder schließlich einer Mischung der Karbide und Oxyde zweier oder mehr der genannten Metalle bestehen.

Die Röhre 7 wird zunächst sorgfältig gereinigt und vorzugsweise mit einer glatten Oberfläche versehen, z. B. durch leichtes Sandstrahlen. Auf diese Röhre wird ein schwer schmelzbares Material in Pulverform, fernerhin ein aktives Metall aufgebracht.

Ein aktives Metall ist ein solches, welches seine Benetzungseigenschaften bei Temperaturen stets beibehält, bei denen es mit anderen Metallen legiert. Beispiele für diese aktiven Metalle sind Zirkon, Titan und Hafnium. Das aktive Metall kann in die Oberfläche durch Niederschlag einer Schicht dieses aktiven Metalls auf die Oberfläche, welche den Überzug erhalten soll, eingebracht werden. Dieses Einbringen kann durch Verdampfung des aktiven Metalls im Vakuum oder durch Elektroplattierung oder schließlich durch Aufbringen eines Hydrids des aktiven Metalls in gepulverter Form erfolgen. Wenn man beispielsweise ein Hydrid verwendet, so können das gepulverte, schwer schmelzbare Material und das Hydrid gemischt und in einem geeigneten Medium, z. B. Äthylazetat, mit einem Nitrozellulosebinder fein verteilt werden.

Diese Mischung wird dann der Röhre 7 als eine Schicht 12 (Fig. 3) durch Aufstreichen oder durch Aufschlammung in denaturisiertem Alkohol oder in anderer Weise zugeführt. Wie auch wahlweise in Fig. 4 dargestellt ist, kann das in einem geeigneten Medium, z. B. Äthylazetat, mit einem Nitrozellulosebinder feinverteilte Hydrid der Röhre 7 als eine erste Schicht 13 zugeführt werden. Das schwer schmelzbare Material wird dann in einer ähnlichen Suspension als zweite Schicht 14 aufgebracht, wobei diese Schicht 14 die Schicht 13 deckt. Die mit diesem Überzug versehene Metallröhre wird dann in einen Ofen gesetzt und wird im Vakuum geheizt, und zwar unter Anwesenheit von Wasserstoff oder eines inerten Gases, z. B. Stickstoff, Argon, Helium, Neon oder Krypton, bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes der Röhre. Diese Wärmebehandlung erfolgt gerade so lange, daß das Hydrid in das aktive Metall reduziert wird, so daß dann das Karbid oder das Oxyd sicher an der Röhre haftet. Es hat sich gezeigt, daß Mischungen, welche 5 bis 50% Hydrid und 95 bis 50% schwer schmelzbares Material enthalten, geeignete, fest haftende Überzüge ergeben.

Wenn es erwünscht ist, kann die Röhre 7 an den Oberflächen, auf die das schwer schmelzbare Material aufgebracht werden soll, mit einer Schicht eines

aktiven Metalls überzogen werden, z. B. durch Verdampfen dieses Metalls im Vakuum oder durch Elektroplattierung. Eine solche Schicht ist in Fig. 4 mit 13 bezeichnet, während das schwer schmelzbare Material, welches sich darauf befindet, mit 14 bezeichnet ist. Wie oben angegeben, wird dann der überzogene Körper auf eine geeignete Temperatur gebracht, damit das aktive Metall mit der Röhre 7 legiert und ein Lot bildet, welches um die schwer schmelzbaren Partikelchen fließt und die Partikelchen gegeneinander und an der Röhre festhält.

In der Regel empfiehlt es sich, eine Mischung von etwa 20 % Titanhydridpulver mit einer Partikelchengröße von  $10\mu$  oder weniger mit 80 % Tantalkarbidpulver, welches ebenfalls eine Partikelgröße von  $10\mu$  oder weniger besitzt, anzuwenden. Diese Mischung soll in Äthylazetat mit einem Nitrozellulosebinder fein verteilt werden. Die Suspension wird dann in einer Schichtdicke von 127 bis  $254\mu$  Stärke auf die zuvor gereinigte und durch Sandstrahlen geglättete Oberfläche der Kupferröhre aufgebracht.

Als spezielleres Beispiel dieser Mischung sei folgendes angegeben:

- 24 g Tantalkarbid,
- 6 g Titanhydrid,
- 4 cm<sup>3</sup> einer 10gewichtsprozentigen  
15-sec-Nitrozellulose in Butylazetat,
- 20 cm<sup>3</sup> Butylazetat,
- 30 cm<sup>3</sup> Äthylazetat.

Diese Röhre wird in einen Vakuumofen gelegt und bei  $980^{\circ}\text{C}$  10 Minuten lang geheizt.

Während des Ausheizungsprozesses wird das Hydridpulver in aktives Material umgewandelt, welches mit dem Kupfer eine Oberflächenlegierung bildet und außerdem ein Lot darstellt, welches die Karbidpulverteilchen benetzt und um sie herumfließt, so daß diese Partikelchen mit der Kupferröhre verbunden sind. Bei Entnahme aus dem Ofen hat die überzogene Röhre ein metallisches Aussehen von goldener Farbe dank dem Fluß des Lotes.

Die auf diese Weise hergestellte Oberfläche würde noch nicht geeignet sein, um die Sekundäremission zu reduzieren, da die Partikelchen aus schwer schmelzbarem Material im wesentlichen bedeckt sind mit dem Lot. Um wenigstens die äußeren Partikelchen des schwer schmelzbaren Materials freizulegen, muß das Lot, das die äußersten Oberflächen dieser Partikelchen bedeckt, entfernt werden; eine in dieser Hinsicht behandelte Röhre ist in Fig. 6 dargestellt. Diese teilweise Entfernung des Lotes kann durch Ätzen oder durch mechanische Mittel, beispielsweise durch Anblasen der Oberfläche mit Teilen aus Aluminiumoxyd, erreicht werden. Wenn man eine Röhre aus Kupfer anwendet, welche mit Tantalkarbid und Titanhydrid überzogen ist, so empfiehlt es sich, die Röhre nach der Ausheizung für eine kurze Zeit in konzentrierter Salpetersäure, beispielsweise während 10 bis 20 Sekunden, einzutauchen. Man hat festgestellt, daß diese Oberflächenätzung Teile des Lotes entfernt, so daß das Tantalkarbidpulver oberflächlich freigelegt wird. Durch Steuerung der Ätzzeit erreicht man, daß das Lotmaterial, welches die Pulverpartikelchen verbindet, nicht weggeätzt wird, so daß diese Partikelchen weiterhin aneinander und an der Kupferröhre festhalten.

Wenn die Röhre 7 aus Silber hergestellt wird und mit einem Überzug aus schwer schmelzbarem Material und einem aktiven Metall überzogen wird, so wie es oben bei der Kupferausführung des Rohres erläutert wurde, so kann man eine befriedigende Lotlegierung von Silber und Titan erhalten, wenn man die Aufheizung im Vakuum oder in einer inerten Atmosphäre bei einer Temperatur von  $900^{\circ}\text{C}$  während 10 Minuten durchführt. Wenn ein ähnlicher Überzug auf Gold gewünscht wird, so wendet man etwa  $980^{\circ}\text{C}$  an. Für ähnliche Überzüge auf den anderen erwähnten Metallen, z. B. auf Nickel, Eisen und Eisen-Nickel-Legierungen, muß die Heiztemperatur so hoch sein, daß eine Oberflächenlegierung zwischen dem Grundmetall und dem aktiven Metall entsteht. Im Falle von Nickel und Eisen und ihren Legierungen erfolgt dies zwischen  $1000$  und  $1100^{\circ}\text{C}$ .

Wenn das Ätzen angewendet wird, so kann man als Ätzmittel Salpetersäure bei Silber, Königswasser bei Gold und Salzsäure bei Nickel und Eisen und ihren Legierungen anwenden.

#### Patentansprüche:

1. Verfahren zum Aufbringen einer fest haftenden, schwer schmelzbaren Überzugsschicht mit einem niedrigen Sekundäremissionskoeffizienten auf eine aus Kupfer, Silber, Gold, Nickel, Eisen oder einer Nickel-Eisen-Legierung bestehende Elektrode einer elektrischen Entladungsanordnung, dadurch gekennzeichnet, daß eines der aktiven Metalle Titan, Zirkon oder Hafnium oder ein Hydrid dieser Metalle und ferner ein sich in Pulverform befindendes, einen niedrigen Sekundäremissionskoeffizienten besitzendes, schwer schmelzbares Material in Form des Oxyds und/oder des Karbids eines oder mehrerer der Metalle Wolfram, Tantal, Niob, Titan, Zirkon oder Hafnium auf die Elektrode aufgebracht werden, daß dann die Elektrode auf eine Temperatur unterhalb ihrer Schmelztemperatur für eine solche Zeitdauer erhitzt wird, daß das aktive Metall mit dem Metall der Elektrode eine Legierung bildet, derart, daß diese Legierung die schwer schmelzbaren Partikelchen benetzt und um diese Partikelchen fließt, und daß schließlich die überzogene Elektrode einer Behandlung unterworfen wird, welche die äußeren Oberflächen der schwer schmelzbaren Partikelchen freilegt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das schwer schmelzbare Material mit dem gepulverten Hydrid zunächst gemischt und anschließend auf die zu überziehende Oberfläche der Elektrode aufgebracht wird (12 in Fig. 3).

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydridpulver in Lösung zunächst auf die zu überziehende Oberfläche der Elektrode und anschließend das schwer schmelzbare Material ebenfalls in Lösung auf diese erste Schicht aufgebracht wird (Fig. 4).

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikelchen sowohl des schwer schmelzbaren Materials als auch des Metallhydrids Größen von weniger als  $10\mu$  aufweisen.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Überzugsschicht aus etwa 5 bis 50 % aktivem Metallhydrid und 95 bis 50 % schwer schmelzbarem Material zusammengesetzt ist.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Deutsche Patentschriften Nr. 842 469, 856 920,  
869 719, 932 858;  
5 britische Patentschrift Nr. 727 329.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

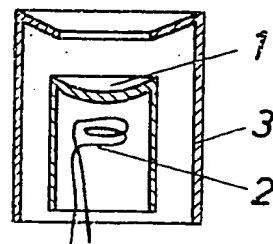
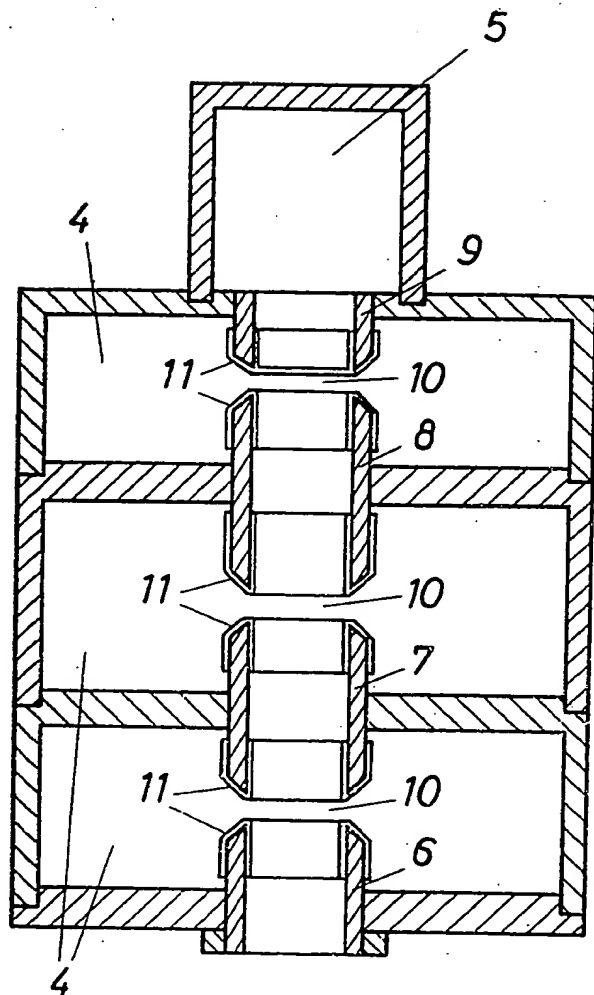


FIG. 1

FIG. 2

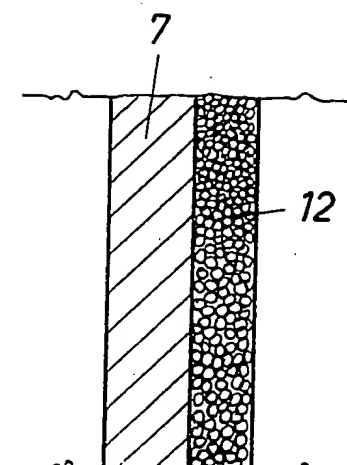


FIG. 3

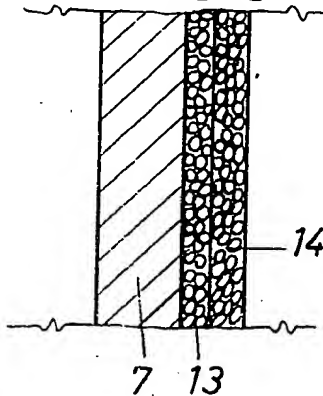


FIG. 4

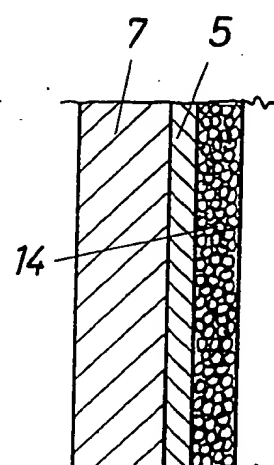


FIG. 5

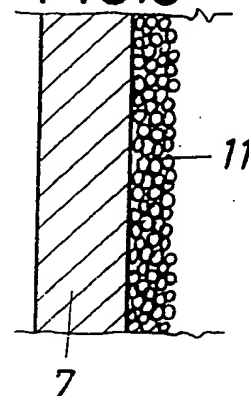


FIG. 6

